



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

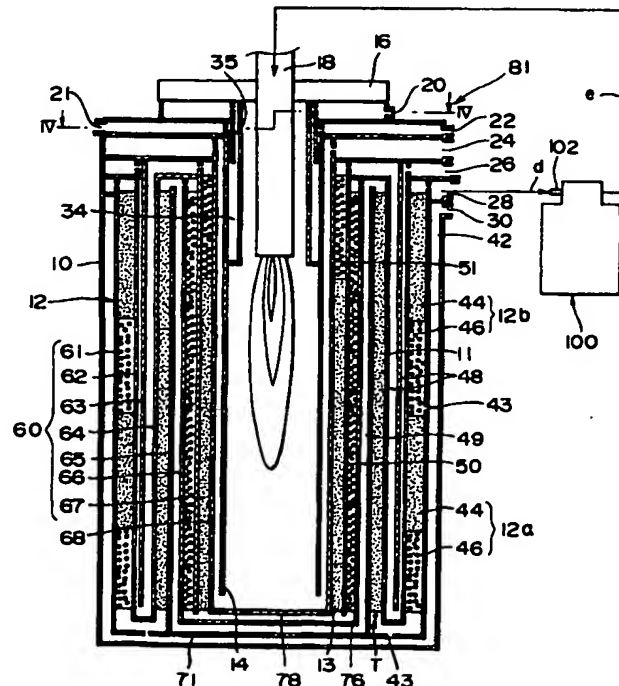
<p>(51) 国際特許分類7 C01B 3/38, H01M 8/06, 8/10, B01J 8/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/63114</p> <p>(43) 国際公開日 2000年10月26日(26.10.00)</p>									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02581</p> <p>(22) 国際出願日 2000年4月20日(20.04.00)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平11/112267</td> <td>1999年4月20日(20.04.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/241068</td> <td>1999年8月27日(27.08.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願2000/2080</td> <td>2000年1月11日(11.01.00)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東京瓦斯株式会社(TOKYO GAS CO., LTD.)(JP/JP) 〒105-0022 東京都港区海岸1丁目5番20号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 三浦俊泰(MIURA, Toshiyasu)(JP/JP) 白崎義則(SHIRASAKI, Yoshinori)(JP/JP) 〒105-0022 東京都港区海岸1丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 鈴木弘男(SUZUKI, Hiroh) 〒108-0073 東京都港区三田3丁目4番3号 三田第一長岡ビル 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		特願平11/112267	1999年4月20日(20.04.99)	JP	特願平11/241068	1999年8月27日(27.08.99)	JP	特願2000/2080	2000年1月11日(11.01.00)	JP	<p>(81) 指定国 AU, CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平11/112267	1999年4月20日(20.04.99)	JP									
特願平11/241068	1999年8月27日(27.08.99)	JP									
特願2000/2080	2000年1月11日(11.01.00)	JP									

(54)Title: SINGLE-PIPE CYLINDRICAL REFORMER AND OPERATION METHOD THEREFOR

(54)発明の名称 単管円筒式改質器およびその運転方法

(57) Abstract

A single-pipe cylindrical reformer comprising a cylindrical inner tube (68), a group of cylindrical intermediate tubes (60), a cylindrical radiating tube (14), a burner (18) and a steam generator (34), all provided inside a cylindrical outer tube (10), wherein axial ends of the outer and inner tubes opposite to a burner fixing position have double-bottom structures, and tubular passages are formed in layers between the inner tube, the group of intermediate tubes and the outer tubes so as to serve respectively as a reforming catalyst layer (13), a CO modification catalyst layer (11) and/or CO selection oxidizing catalyst layer (12), a cooling fluid passage (48) for introducing a reforming material gas and water, and an air passage (42). During the operation of the reformer, if an internal temperature is up to a preset temperature, a saturated or superheated steam is supplied from the steam generator (34), and, if it exceeds the preset temperature, a moist steam is supplied. Since the reformer is small in size, quick in starting, and high in operating efficiency, and can produce a reformed gas of low CO concentration, it is optimal for a combination with a solid polymer fuel cell.



(57)要約

単管円筒式改質器は、円形外筒(10)の内側に、円形内筒(68)と、円形中間筒群(60)と、円形輻射筒(14)と、バーナ(18)と、水蒸気発生器(34)とが設けられ、バーナの固設位置とは反対側となる前記外筒及び前記内筒の各軸方向端部は、二重底構造である。また、前記内筒及び中間筒群並びに外筒間には、それぞれ改質触媒層(13)、CO変性触媒層(11)及び/またはCO選択酸化触媒層(12)、改質原料ガス及び改質用水導入用の冷却流体路(48)、そして空気通路(42)となるように、管状通路が層状に形成される。前記改質器を運転する際は、内部温度が所定温度以下の時には、水蒸気発生器から飽和または過熱水蒸気を供給し、前記内部温度が所定温度を超えた時には、湿り水蒸気を供給する。前記改質器は、小型で起動が早いと共に運転効率が高く、CO含有濃度の低い改質ガスを得られるので、固体高分子型燃料電池と組み合わせるのに最適である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア		エー		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KR	韓国	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明 細 書

単管円筒式改質器およびその運転方法

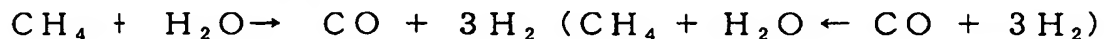
5 技術分野：

本発明は、都市ガス、天然ガス、L P G等の炭化水素系原燃料やアルコール類を水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを製造する単管円筒式改質器に関し、特に固体分子型燃料電池に組み合わされて用いられる改質器に関する。

10 背景技術：

改質器は、都市ガス、天然ガス、L P G等の炭化水素系原燃料およびまたはアルコール類を水蒸気改質して水素濃度の高い（水素リッチな）改質ガスを生成する装置であり、光ファイバーや半導体の製造過程や燃料電池等で使用する水素を製造するために広く使用されている。

15 改質器における改質反応は、メタンの例で示すと、次のようになる。



改質器による水蒸気改質反応は吸熱反応であることから、反応を持続させるために加熱が必要で、通常バーナ等の燃焼装置を改質器に付設し、改質原料ガスや燃料電池からの余剰水素の燃焼によって加熱される。

20 比較的小容量の水素を製造する改質器としては、例えば、特開平11-11901に開示されているような単管円筒式改質器が知られている。この単管円筒式改質器は、2つの円筒間に触媒層を内蔵させた円筒容器の中心にバーナ等の加熱手段を設け、触媒層を加熱手段で加熱し触媒層に通した改質原料ガスを水
25 蒸気により改質するように構成している。

図1は従来の単管円筒式改質器の概略構成を示す縦断面図である。

図示した単管円筒式改質器は、横断面が円形で直立した細長い外筒1と、外筒1の内部に配置された円形内筒3と、外筒1の内側において内筒3に一定の

間隔において内筒 3 を囲繞する中間筒 2 と、内筒 3 の内側に輻射筒 4 がそれぞれ中心軸を同一にて配置され、内筒 3 と中間筒 2 との間の環状間隙に改質触媒 5 が充填され、輻射筒 4 の内側に設けられた燃焼室 9 の上部にはバーナ取付台 6 により支持されてバーナ 7 が配置され、外筒 1 および内筒 3 の下端には共通の一枚板である蓋板（底板） 1 a が取り付けられている。図示した単管円筒式改質器ではバーナ 7 が燃焼室 9 の上部に配置されているが、燃焼室 9 の下部に配置する場合（図示せず）もあり、その場合は、蓋板 1 a は天井板として外筒 1 および内筒 3 の上端に共通の一枚円板として取り付けられる。

図 1 に示した単管円筒式改質器は次のように作動する。

10 バーナ 7 の燃焼炎 8 により燃焼室 9 の内部に高温の燃焼ガスが生成され、その熱は輻射筒 4 を介して内筒の半径方向外側へ伝達されて改質触媒 5 を加熱すると共に、同時に、高温の燃焼ガスが輻射筒 4 の下部より内筒 3 の内側に侵入して上昇流となり直接的に改質触媒 5 を加熱する。燃焼ガスは加熱後に改質器の上端部から排出される。一方、改質器上部から導入された改質原料ガスは、
15 改質触媒 5 が充填された環状の流路を下降する間に、加熱されて 700℃程度まで昇温され、十分な水蒸気改質が行われる。改質された原料ガス（改質ガス）は改質器の下端部で反転され、外筒 1 および内筒 3 の間に形成される通路に発生する上昇流に転じ、この間に改質ガスの持つ顕熱が中間筒 2 の内側の改質工程に回収されて温度が降下し、改質ガスとして改質器の上端部から外に取り出
20 される。

図 1 に示す従来の単管円筒式改質器は次のような問題を有する。

（1）流体の仕切りを必要とする外筒 1 および内筒 3 の下端部に共通の 1 枚の蓋板 1 a が溶接などで密封状に固定されているため、運転時の温度差により外筒 1 および内筒 3 に発生する熱応力のために、特に高温となる内筒 3 の坐屈変
25 形を来し、これに起因する下記要因により改質器の性能低下を来す虞がある。

- イ．内筒 3 の割れによる改質ガスの流出、
- ロ．内筒 3 の変形による改質触媒の破損、
- ハ．内筒 3 の変形による不均一な周方向の加熱

(2) 燃焼室 9 が外部に対して内筒 3 と外筒 1 に共通の 1 枚の蓋板 1 a で仕切られているため、断熱性が低く、蓋板 1 a 部分からの放熱ロスが大きくなる。

また、固体高分子型燃料電池を家庭や自動車等に用いる場合には、単管円筒式改質器を含む改質装置全体の小型軽量化が必須条件であると共に、より効率
5 の高い運転と運転開始の立ち上り時間を短縮させる等の各種の改良が必要とされる。

例えば、改質原料ガスの効率的な予熱による燃料の削減、蒸気発生器の過熱防止による使い勝手の向上、改質器内部の必要な温度の保持と熱量の有効利用による高効率化、有効な断熱構造による外部への放熱の抑制、内部温度差によ
10 って生じる熱応力を緩和して高い耐久性の実現、反応熱を有効利用して蒸気発生
の効率化、運転状態の変動に効率的に対応可能な運転方法等が求められている。

また、従来の単管円筒式改質器で生成された改質ガスには 10 % 程度の CO が含まれており、固体高分子型燃料電池の燃料に用いる場合、CO 変成器を設
15 けて CO 濃度を 0.5 % 程度まで減少させた上で、さらに CO 選択酸化器を設けて CO 選択酸化反応を行なわせ、CO 濃度を 10 ppm 程度にまで低減させる必要がある。ところが、そのために水蒸気発生器、CO 変成器および、CO 選択酸化器を単管円筒式改質器と個別に設けると、小型化、高効率、起動性の面から好ましくない。

20

発明の開示：

本発明は、従来技術における上記問題点に鑑みてなされたもので、その第 1 の目的とするところは、改質器を構成する外筒および内筒の軸方向の熱変位を自由な状態にして熱応力を発生させず、特に内筒の坐屈変形の発生とこれに起因する改質器の性能低下を防止し、さらに燃焼室から蓋板を介しての放熱ロスを減少するようにした単管円筒式改質器を提供することにある。
25

本発明の第 2 の目的とするところは、CO の含有濃度が低く、効率的で、良好な起動性を有し、かつ小型軽量化を実現し、更に熱的に安定した無駄のない

単管円筒式改質器を提供することにある。

上記第 1 の目的を達成するために、本発明の第 1 の態様によれば、直立した円形外筒と、該外筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形内筒と、前記外筒と前記内筒の間であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形中間筒ユニットと、前記内筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形輻射筒と、該輻射筒の半径方向中心に位置するように改質器の軸方向一端部に固設されたバーナと、前記内筒と前記中間筒ユニットとの間および前記中間筒ユニットと前記外筒との間にそれぞれ半径方向層状に形成され、少なくとも一部に改質触媒層となる改質触媒が充填されたかつ互いに連通する複数の環状流路とを有する単管円筒式改質器であって、前記バーナの固設位置とは反対側となる前記外筒および前記内筒の各軸方向端部が、互いに所定の間隔を置いて離隔するように、それぞれ個別の蓋板で封止された二重底構造であることを特徴とする単管円筒式改質器が提供される。

上記本発明の第 1 の態様において、前記バーナは改質器の上端に固定され、前記個別の各蓋板が前記外筒および前記内筒の下端にそれぞれ取り付けられている。

前記バーナは改質器の下端に固定され、前記個別の各蓋板が前記外筒および前記内筒の上端にそれぞれ取り付けられている。

上記本発明の第 1 の態様において、改質器の内部または外部に、水蒸気発生器がさらに設けられている。

上記本発明の第 1 の態様による単管円筒式改質器は燃料電池に使用される。

また、上記第 1 及び第 2 の目的を達成するために、直立した円形外筒と、該外筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形内筒と、前記外筒と前記内筒の間であって半径方向にそれぞれ間隔を置いて同心状に配置された複数の円形中間筒と、前記内筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形輻射筒と、該輻射筒の半径方向中心に位置するように改質器の軸方向一端部に固設されたバーナと、前記内筒と最内部の中間筒との間および互いに隣接する各中間筒の間ならびに最外部の中間筒と前記外筒と

の間にそれぞれ半径方向層状に形成され、少なくとも一部に改質触媒層となる改質触媒が充填されたかつ互いに連通する複数の環状流路とを有する単管円筒式改質器において、本発明は以下の特徴的態様を有する。

1、水蒸気発生器が内部の輻射筒に設けられ、該輻射筒の壁面を介して該蒸
5 気発生器が加熱される。

2、改質触媒を充填した改質触媒層の上部前段に、伝熱促進体を充填した予熱層が設けられている。

3、改質触媒層の外周に該改質触媒層と下端で接続し、改質ガスを上昇させて、該改質ガスが保有する熱を改質触媒層に伝達する熱回収層が設けられてい
10 る。

4、熱回収層内部には所定の直径のセラミック球が充填されている。

5、前記改質原料ガスを改質する改質触媒層の外周に該改質触媒層と下端で接続し、内部を改質ガスが上昇し、該改質ガスが保有する熱を改質触媒層に伝達する熱回収層と、前記熱回収層の外周に設けられた、該熱回収層と上部で接
15 続し、内部を改質ガスが下降して該改質ガス内のCOを減少させるCO変成触媒層（以下シフト層ともいう。）と、前記シフト層の外周に設けられ、該シフト層と下部で接続し、内部を改質ガスが上昇し空気中の酸素と反応させて該改質ガス内のCOを低減させるCO選択酸化触媒層（以下PROX層ともいう。）および／または該シフト層と下部で接続し、内部を改質ガスが上昇し該改質ガス内のCOを減少させる第2シフト層と、前記シフト層と、前記PROX層および／または第2シフト層との間に設けられ、前記PROX層および／または第2シフト層側において、前記改質ガスの導入口からの下降通路を形成し、該下降通路の下端において反転し、前記シフト層側で上昇通路として冷却流体を通過させる冷却流体路と、が設けられている。

25 6、熱回収層の上部、つまり下流側の一部は副CO変成触媒層（副シフト層）とされている。

7、前記冷却流体路には、燃焼用空気、前記改質触媒層に導入される改質原料ガス、気体もしくは液体の改質用水のいずれか、もしくはこれらの組み合わせ

せ流体が流入される。

8、前記熱回収層の外側の壁面と、前記シフト層の内側の壁面(内筒)との間に所定の間隔が設けられ、かつ前記シフト層の内側壁(内筒)底部と前記熱回収層の外側壁の底部とが互いに離隔した二重底構造になっている。

5 9、前記円形外筒と最外側に位置する中間筒との間に形成された最外の環状流路およびその底部には空気通路が設けられ、かつ最外側に位置する中間筒の少なくとも側壁もしくは底板に空気導入孔が設けられ、最外側に位置する中間筒とその次に位置する中間筒との間に形成され、前記最外の環状流路に隣接する環状通路内に空気を均等に供給するようにしている。

10 10、前記PROX層は、PROX層と、該PROX層の前段に設けられた前記酸素と改質ガスとを混合させる空気混合層とからなり、該空気混合層は前記空気導入孔の位置に設けられている。

11、前記冷却流体路に流入された改質用水は、該冷却流体路に接するシフト層およびPROX層および／または第2シフト層を冷却すると共に、反応熱
15 によって加熱、気化されるようになっている。

12、底部あるいは内筒と中間筒間、各中間筒間ならびに中間筒と外筒との間に断熱材が適宜充填されている。

13、シフト層とPROX層および／または第2シフト層の軸方向の長さが熱回収層よりも短縮されている。

20 14、シフト層とPROX層および／または第2シフト層との接続において、シフト層からの改質ガスはPROX層および／または第2シフト層の外側に形成された空気通路に一旦排出され、そして空気通路にて空気と合流させられた後、再びPROX層および／または第2シフト層に導入されるようになっている。

25 15、上記改質器を固体高分子型燃料電池の水素発生源として用いる。

16、さらに、上記単管円筒式改質器の運転に関しては、

a. 前記改質器の内部温度が所定温度以下の起動時のようなときに、前記水蒸気発生器の飽和または過熱水蒸気取り出し口から取り出された飽和または過

- 熱水蒸気を改質原料ガスと共に供給するステップと、前期内部温度が所定温度を超えたときには、前記飽和または過熱水蒸気取り出し口を塞ぎ、一方、前記水蒸気発生器の湿り水蒸気取り出し口を開いて湿り水蒸気を改質原料ガスと共に供給するステップと、前記環状流路内で改質原料ガスの水蒸気改質を行うステップとを含むようにしている。

b. 運転状態の変動に応じて湿り水蒸気を取り出し口に設けた調整弁の開度が調整され、シフト層の折り返し点温度とPROX層および／または第2シフト層の温度とが所定温度に保持されるようになっている。

本発明によれば、次のような極めて優れた効果が得られる。

- 10 (1) 外筒および内筒の軸方向の熱変位が自由となるため、熱応力による各筒の変形特に内筒の坐屈ならびにこれによる改質器の性能低下を防止することができる。

- 15 (2) 燃焼室と改質器外部とは、ガスの滞留空間を含む多重の蓋板（底板）によって仕切られているため、この部分での断熱効果が向上し、改質器からの放熱ロスが抑制され、改質器の性能を向上させることができる。

(3) 改質触媒層の前段に予熱層を設けたことにより、原料予熱器を不要とし、かつ消費熱量を低減できる。

(4) 予熱層の入口と熱回収層の出口を接近させたことから、熱回収層出口の温度を低下でき、改質触媒層とCO変成触媒層とを直結に構成できる。

- 20 (5) 輻射筒の一部を伝熱面として加熱される水蒸気発生器を設けたことにより、ボイラを小型改質器で一体化でき、過熱による損傷を防止し、燃焼排ガスの熱量を有効に利用できることから熱効率を向上できる。

(6) 熱回収層に伝熱促進用充填物を充填したことにより、熱回収効率が向上でき、出口温度を低減できる。

- 25 (7) CO変成触媒層とCO選択酸化触媒層および／または第2シフト層との間に冷却流体路を形成したことから、CO選択酸化触媒層および／または第2シフト層まで一体化が可能となった。又、CO変成触媒層とCO選択酸化触媒層および／または第2シフト層の反応熱を回収できるため、効率を向上できる。

又好ましくない副反応を抑制できる。冷却流体路に供給する熱負荷を変更することにより、シフト層とCO選択酸化触媒層および／または第2シフト層との温度を所定の範囲内に保持することができる。

- 5 (8) 熱回収層の壁面とCO変成触媒層の壁面とを別体で形成し、空隙を設けたことにより、双方間の断熱性が向上し、熱回収層での回収効率が向上し、CO変成触媒層の温度上昇を抑制できる。

- 10 (9) CO選択酸化触媒層および／または第2シフト層用空気を容器外筒とCO選択酸化触媒層および／または第2シフト層の間に形成した空気通路に導入し、CO選択酸化触媒層および／または第2シフト層の外面に空気供給孔を設けたことにより、CO選択酸化触媒層および／または第2シフト層に空気を均等に供給し、水素ロスを低減でき、また断熱により放熱ロスを低減できる。CO選択酸化触媒層および／または第2シフト層の空気を混合させる空気混合層を充填物の充填により構成したので、改質ガスと空気との混合を別途混合装置等を設けることなく可能となり、また水素ロスを低減できる。

- 15 (10) CO変成触媒層とCO選択酸化触媒層および／または第2シフト層との間に設けた冷却流体路にて、改質用水を気化させることとしたので、燃料を用いることなくボイラを構成できる。CO変成触媒層とCO選択酸化触媒層および／または第2シフト層に対する十分な冷却能力を得ることができる。ノズル等の構成を簡略化できる。

- 20 (11) 水蒸気発生器の調整弁を調節することにより、湿り水蒸気量を変更して、起動時には昇温時間を早め、定常運転時には、反応熱および改質ガスの顕熱を回収して効率を高めることができる。また、CO変成触媒層とCO選択酸化触媒層および／または第2シフト層の温度を調節することができる。

- 25 (12) 改質ガスの一酸化炭素の濃度を所定値以下に低減できることから、固体高分子型燃料電池の水素発生装置として使用し、小型、高効率の燃料電池を構成することができる。

- (13) CO変成触媒層とCO選択酸化触媒層および／または第2シフト層からなる流路を、熱回収層に比して短縮したので、CO変成触媒層の過度の温度

上昇を防止でき、適切な温度に保持して反応を阻害させることがない。

(14) 断熱材を適所に充填したことにより、改質器内部からの熱放出を防止し、熱効率を高めることができ、かつ、各部を適宜に熱遮断し、適切な温度に保持することができる。

- 5 (15) 熱回収層の下流にCO変成触媒層を設けたことにより、かかるCO変成触媒層の温度をすばやく上昇させることができ、運転開始時に直ちにCO変成触媒層の反応を可能とし、改質器の起動を早めることができる。

- (16) CO変成触媒層を通過した改質ガスと空気とを十分に攪拌することができるので、CO選択酸化触媒層および／または第2シフト層における反応を
10 確実、かつ無駄なく行なわせることができ、改質器の水素発生効率を上昇させることができる。

前記及び他の多くの本発明の目的、態様ならびに利点が、本発明の原理に合致する好適な具体例を実施例として示している以下の詳細な記述及び添付の図面に関連して説明されることにより、当業者にとって明らかになるであろう。

15

図面の簡単な説明：

図1は従来の単管円筒式改質器の概略構成を示す縦断面図、

図2は本発明の第1の実施例による単管円筒式改質器の概略構成を示す縦断面図、

- 20 図3は本発明の第2の実施例による単管円筒式改質器の概略構成を示す縦断面図、

図4は図3におけるIV-IV線に沿った水平断面図、

図5は本発明の単管円筒式改質器における主要な運転動作を説明するフローチャート、

- 25 図6は本発明の第3の実施例による単管円筒式改質器の概略構成を示す縦断面図、そして

図7は本発明の第4の実施例による単管円筒式改質器の概略構成を示す縦断面図である。

発明を実施するため最良の形態：

以下に、本発明の好ましい幾つかの実施例が添付の図面を参照しながら説明される。

- 5 図 2 は本発明の第 1 の実施例による単管円筒式改質器の概略構成を示す縦断面図である。

- 図示された第 1 の実施例による改質器は、横断面が円形の細長い外筒 1 が直立状に配置され、外筒 1 の内部には中心軸同一にして断面が円形の細長い内筒 3 が配置されている。さらに、外筒 1 の内側において内筒 3 から一定の間隔を
10 おいて内筒 3 を囲繞する中間筒 2 が設けられおり、内筒 3 と中間筒 2 との間に形成される環状間隙に改質触媒 5 が充填されている。さらに、内筒 3 の内側には内筒 3 と中心軸を同じくして輻射筒 4 が配置され、輻射筒 4 の内側に形成された燃焼室 9 の上方にはバーナ取付台 6 を介してバーナ 7 が取り付けられている。外筒 1 および内筒 3 の前記バーナ 7 に対向する軸方向下端部にそれぞれ個
15 別の蓋板（底板） 1 b、3 a が溶接などにより密封状に固定されている。外筒 1 の蓋板 1 b と内筒 3 の蓋板 3 a との間には一定の間隙が存在する。換言すれば、蓋板 1 b、3 a は（共通の 1 枚円板でなく）外筒 1 および内筒 3 の中心方向に関して二重構造となっている。

- 本第 1 の実施例では、バーナ 7 とバーナ取付台 6 が燃焼室 9 の上部に配置され、蓋板（底板） 1 b、3 a が外筒 1 および内筒 3 の下端にそれぞれ取り付けられ、二重構造となる。しかしながら、あえて図示しないが、別の実施例として、バーナ 7 とバーナ取付台 6 を燃焼室 9 の下部に配置する場合もあり、この場合にも、内筒 3 と外筒 1 の各蓋板（この場合は共に天井板となる）が（共通の 1 枚円板でなく）二重構造となる。蓋板 1 b と蓋板 3 a との軸方向の距離は
25 外筒 1 および内筒 3 の軸方向の熱変位差を考慮すると共に、改質ガスがそこにおいて自然対流を起こさせない観点から適宜に決定される。

なお、図 2 には図示されていないが、都市ガス等の改質原料ガスと共に改質器内に導入される水蒸気を発生・供給するための水蒸気発生器が改質器の内部

または外部に設けられている。

図 2 に示されるの改質器は次のように作動する。

例えば、都市ガス（13A）からなる燃料と燃焼用空気がバーナ 7 に供給されて燃焼されると燃焼室 9 内に燃焼炎 8 として噴出され、燃焼室 9 の内部には
5 高温燃焼ガスが充満する。この高温燃焼ガスの熱は輻射筒 4 を介して改質触媒 5 を間接的に加熱し、同時に輻射筒 4 の下部より内筒 3 の内側に侵入して上昇流となり、内筒 3 の壁を通して直接的に改質触媒 5 を加熱し、改質器の上端部から排出される。改質器上部から導入された都市ガスと図示しない水蒸気発生器から供給される水蒸気とからなる改質原料ガスは、改質触媒が充填された環
10 状流路を下降する間に、燃焼ガスにより加熱されて 700℃程度まで昇温され、十分な水蒸気改質が行われる。改質触媒の温度はこれを充填している環状流路の下端部すなわち中間筒 2 の下端部付近で最高になる。環状流路の下端部から出る改質ガスは反転して上昇流に転じ、上昇中に改質ガスの持つ顕熱が内側の改質工程に回収されて温度が低下し（約 200℃）、水素高濃度の改質ガス（水
15 素、CO および CO₂ などの混合ガス）として改質器の上端部から外に取り出される。

本発明は、上記第 1 の実施例のほかに、CO の含有濃度が低く、効率的で、良好な起動性を有し、かつ小型軽量化を実現し、更に熱的に安定した無駄のない単管円筒式改質器をも提供する。

20 本発明の第 2 の実施例として、図 3 に、小型軽量単管円筒式改質器に関する一例の概略構成が示される。

改質器 81 は、円形外筒 10 と、該外筒 10 の内部に同心状に設けられた中間群 60 と、これらの中間筒群の内側に同心状に設けられた内筒 68 と、この内筒 68 と最も内側に設けられた中間筒 67 との間に形成された環状空間内に
25 設けられた改質触媒層 13、中間筒 65 と 64 との間に形成された環状空間内に設けられた CO 変成触媒層 11（以下シフト層 11 ともいう。）、最も外側に設けられた中間筒 61 とその次の中間筒 62 との間に形成された環状空間内に設けられた CO 選択酸化触媒層 12（以下 PROX 層 12 ともいう。）等か

ら構成されている。

さらに、内筒 6 8 の内側には内筒 6 8 と同心状に設けられた伝熱隔壁 1 4 (輻射筒)が配置してあり、伝熱隔壁 1 4 の内側にバーナ取付台 1 6 を介してバーナ 1 8 が取り付けられている。

- 5 外筒 1 0 は、断面が円形の有底円筒で、上部側面に飽和または過熱水蒸気取り出し口 2 0、湿り水蒸気取り出し口 2 1、水の供給口 2 2、燃焼排ガスの取り出し口 2 4、改質原料ガスと水蒸気との組み合わせ流体の供給口 2 6、改質ガスの取り出し口 2 8、PROX 層用空気の供給口 3 0 が設けられている。

- 10 中間筒群 6 0 は、第 1 中間筒 6 1 から第 7 中間筒 6 7 までの複数の中間筒からなり、各中間筒間で環状の空隙をそれぞれ形成している。第 1 中間筒 6 1 と外筒 1 0 の間には PROX 層 1 2 へ空気を供給する空気通路 4 2 が形成してある。この空気通路 4 2 は底部で全周囲に連結し、全体を空気層で包むジャケット構造を形成し、更に第 1 中間筒 6 1 には、底 7 1 と側面に空気を導入させる空気導入孔 4 3 が形成してある。

- 15 第 1 中間筒 6 1 と第 2 中間筒 6 2 の間は、上下 2 段に PROX 層 1 2 が形成してある。いずれの PROX 層 1 2 も、PROX 触媒層 4 4 と空気混合層 4 6 からなり、下段の PROX 層 1 2 a は内側のシフト層 1 1 と下部で連通し、上段の PROX 層 1 2 b は上部で改質ガスの取り出し口 2 8 に接続している。改質ガスの取り出し口 2 8 は、例えば固体高分子型燃料電池 1 0 0 の燃料ガス供給管 1 0 2 に接続され、改質ガスの取り出し口 2 8 から取り出された所定の濃度の水素を含有した改質ガス d (燃料ガス) が固体高分子型燃料電池 1 0 0 の燃料極側 (図示せず) に供給され、それにより発電作用がなされる。また、固体高分子型燃料電池 1 0 0 で余剰となった改質ガス e をバーナ 1 8 での燃焼用ガスとして使用してもよい。

- 25 空気混合層 4 6 の内部には、所定の直径のセラミック球が充填してあり、気体が空気混合層 4 6 の内部を通過するとセラミック球が流路を屈曲させて、効率よく混合されるようになっている。また、空気導入孔 4 3 が空気混合層 4 6 の下部、すなわち空気混合層 4 6 の上流側端部付近に形成してある。セラミッ

ク球の径は、流通抵抗の増大と混合の良否を考慮して空気混合層 4 6 の流路幅の $1/3 \sim 1/10$ とする。セラミック球の径が流路幅の $1/3$ 以上では、混合が充分でなく、一方 $1/10$ 以下では、通過抵抗が増大して好ましくない。

第 2 中間筒 6 2 と第 4 中間筒 6 4 の間は、第 3 中間筒 6 3 を挟んで冷却流体
5 が通過する冷却流体路 4 8 となっており、上部で改質原料ガスと水蒸気の組み合わせ流体供給口 2 6 に接続している。第 3 中間筒 6 3 は下部に隙間を有して上方に取り付けられているため、冷却流体路 4 8 は、第 3 中間筒 6 3 を境にして半径方向に関して分割され、外側が PROX 層 1 2 に接する下降通路となっており、内側がシフト層 1 1 に接する上昇通路となっている。なお、冷却流体
10 路 4 8 流入される冷却流体の主なものは、改質原料ガスと改質用水との組み合わせ流体であるが、さらに後述するように、他のものを通過させるようにしてもよい。

第 4 中間筒 6 4 と第 5 中間筒 6 5 との間には、シフト層 (CO 変成触媒層)
1 1 が形成してある。シフト層 1 1 は、その内部に CO 変成触媒が充填してあり、熱回収層 5 0 と上部で接続し、下部で PROX 層 1 2 に接続し、CO の変成反応を行なう。第 5 中間筒 6 5 は、下部で第 1 中間筒 6 1 の底部に接続している。第 5 中間筒 6 5 はシフト層 1 1 の内壁で、第 6 中間筒 6 6 は熱回収層 5 0 の外壁であり、これら両者の間には空間が形成されており、両者間を断熱する断熱層 4 9 であり、また両者の熱応力を緩和する緩衝機構となっている。

第 6 中間筒 6 6 と第 7 中間筒 6 7 の間には、球状のセラミックが充填された熱回収層 5 0 であり、球状のセラミックは、その直径が熱回収層 5 0 の通路幅の $1/2 \sim 1/5$ となっている。セラミック球の直径が通路幅の $1/2$ を越え
ると、伝熱効果が低下し、通路幅の $1/5$ 以下では流通抵抗が増加してしまうため好ましくない。このセラミック球は、熱回収層 5 0 内を通過するガスの熱
25 を、第 7 中間筒 6 7 を介して接する改質触媒層 1 3 に伝達する機能を有している。また第 6 中間筒 6 6 の下部には、底板 7 6 が取り付けられてあり、内筒 6 8 の下部に取り付けられた底板 7 8 との間に空間が形成されている。

第 7 中間筒 6 7 と内筒 6 8 との間に形成される環状空間には、上流側に予熱

層 5 1 が設けられており、この予熱層 5 1 にも伝熱効果を向上させるための充填物、例えば通路幅の $1/2 \sim 1/5$ の直径を有するセラミック球、が充填されている。その予熱層 5 1 の下流側に改質触媒層 1 3 が形成してある。予熱層 5 1 は、その上流側で冷却流体路 4 8 に連通している。改質触媒層 1 3 には、
5 改質原料ガスを水蒸気改質する改質触媒が充填してある。改質触媒層 1 3 は、その下部において内筒 6 8 の底板 7 8 と第 6 中間筒 6 6 の底板 7 6 との間に形成された空間を介して熱回収層 5 0 の下端に連通している。また、底板 7 8 と底板 7 6 との間の間隙は、バーナ 1 8 の燃焼部分の断熱層としての機能も有している。

10 内筒 6 8 の内側には円筒状の伝熱隔壁 1 4 が、底板 7 8 との間に適度な間隔を設けて取り付けられている。伝熱隔壁 1 4 と内筒 6 8 の間隙は、バーナ 1 8 での燃焼排ガスを流通させる排ガス通路として形成してあり、上部で燃焼排ガスの取り出し口 2 4 に接続している。伝熱隔壁 1 4 の上部内側には、蒸気発生器 3 4 が設けられている。

15 水蒸気発生器 3 4 は、一面を伝熱隔壁 1 4 とした空隙で、内部に隔壁 3 5 を設けて内外方向に区画してあり、区画されたそれぞれの部分に水蒸気取り出し口 2 0 と水の供給口 2 2 が連結されている。更に、水の供給口 2 2 の流出口に対向する側には湿り水蒸気を取り出し口 2 1 が取り付けであり、水蒸気取り出し口 2 0 と湿り水蒸気を取り出し口 2 1 は、それぞれ流量を調節する調整弁 B
20 (図 4 参照) を介して改質原料ガスと水蒸気との組み合わせ流体供給口 2 6 に接続している。

伝熱隔壁 1 4 の中心には、バーナー 1 8 が設けられている。バーナ 1 8 は、火口の高さが水蒸気発生器 3 4 の下端以下となる位置に配置してあり、バーナー 1 8 に点火されて、火口から炎が出ている状態でも、その炎は蒸気発生器 3
25 4 に直接かからないように配置されている。

図 4 は図 3 における IV-IV 線に沿った水平断面図である。ただし、ここでの説明に不必要な供給口ならびに取り出し口は除かれている。

図 4 を参照して本発明の単管円筒式改質器における水蒸気と改質原料ガスと

の組み合わせ流体の供給制御を説明する。改質器 8 1 の水蒸気発生器 3 4 へは、給水バルブ A 及び供給口 2 2 を介して改質用の水 a が供給される。起動時、バーナー 1 8 の点火からバーナー 1 8 による加熱で水蒸気発生器 3 4 より飽和または過熱水蒸気 b 1 が蒸気取り出し口 2 0 から取り出されるまでには、所定時間
5 間を要するが、バーナー 1 8 による加熱が進み改質器内部の温度が上昇すると、水蒸気取り出し口 2 0 から所定量の飽和または過熱水蒸気 b 1 が取り出されるようになる。

一方、改質を受ける改質原料ガス c は改質原料ガス供給制御弁 C を介して供給され、調整弁 B を操作することにより合流する過熱水蒸気 b 1 と一緒に改質
10 原料ガス供給口 2 6 から改質器内部へ導入されて、改質器内での改質原料ガス c の水蒸気改質が開始される。

改質器内部の温度が所定の温度を超え始めると、改質器の運転を起動運転状態から定常運転状態に進ませるために、飽和または過熱水蒸気 b 1 の供給を止めると共に、その代わりとして水蒸気発生器 3 4 に連通する湿り水蒸気供給口
15 2 1 から出される液状の水を含んだ湿り水蒸気 b 2 が供給されるように調整弁 B が操作される。

次に、本発明の単管円筒式改質器の主要運転動作が図 5 に示すフローチャートに従って説明される。

最初に、給水バルブ A が開旋され、給水口 2 2 から改質器内の水蒸気発生器
20 3 4 に水 a が供給される (F-1)。続いて、改質器内に設けられたバーナー 1 8 が点火されて改質器の起動が開始される (F-2) と共に、過熱水蒸気 b 1 を混合された改質を受ける改質原料ガス c が改質器内に導入される。

バーナー 1 8 による燃焼によって改質器内の温度が次第に高くなるが、定常運転に移行する目安としてシフト層 1 1 の折り返し点 P における温度 T が検出さ
25 れる (F-3)。この折り返し点温度 T が 200℃以上かどうかの判断がなされ (F-4)、折り返し点温度 T が 200℃以上になった時点で調整弁 B が徐々に開かれ (F-5)、過熱水蒸気 b 1 に代えて液状の水を含む湿り水蒸気 b 2 が改質原料ガス c に混入されて供給されるようになる。

湿り水蒸気 b 2 の導入は改質器内の温度を下げることになるが、折り返し点温度 T が 170°C 以上 230°C 以下 ($170^{\circ}\text{C} \leq T \leq 230^{\circ}\text{C}$) であるかどうかチェックされる (F-6)。折り返し点温度 T が 170°C 以下になった場合には、湿り水蒸気 b 2 の供給量を抑えるように、一方、折り返し点温度 T が 230°C 以上になった場合には湿り水蒸気の供給量を増やすように、調整弁 B の開度が調節される (F-7)。

折り返し点温度 T が所定温度範囲 ($170^{\circ}\text{C} \leq T \leq 230^{\circ}\text{C}$) に落ち着いて安定すると、起動運転は終了し、定常運転が開始される (F-8)。

定常運転開始後、燃料電池 100 の使用状態の変化等、何らかの負荷変動が発生した場合には (F-9)、調整弁 B の開度調節状態 (F-6 乃至 F-7) に戻り、負荷変動が起こらなければ、定常運転が続行される (F-10)。

改質器の運転を終了するときには (F-11)、バーナー 18 が消火され (F-12)、その後、調整弁 B や他の全ての弁が閉じられる (F-13)。

以上説明した運転動作のうち、主要運転動作の詳細な説明が図 3 に示した改質器 81 に関連して、以下、説明される。

(I) 起動時

まず、水の供給口 22 から改質用の水 a を供給し、蒸気発生器 34 内に水を入れる。そしてバーナ 18 を点火し、改質器 81 の内部を加熱する。バーナ 18 による加熱は、火炎からの輻射熱によって伝熱隔壁 14 を加熱し、また燃焼排ガスが伝熱隔壁 14 と内筒 68 の間を通過して燃焼排ガスの取り出し口 24 から排気されることにより、改質触媒層 13 と予熱層 51 とを内側より加熱する。

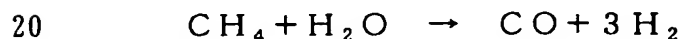
蒸気発生器 34 は、伝熱隔壁 14 と内筒 68 の間を通過する燃焼排ガスと、バーナ 18 の燃焼室内の温度上昇と、伝熱隔壁 14 からの伝熱により徐々に加熱される。

蒸気発生器 34 が十分に加熱され、飽和または過熱水蒸気 b 1 の発生量が所定値に達したなら、蒸気取り出し口 20 から水蒸気 b 1 を取り出し、水蒸気 b 1 を改質原料ガス c に加えて、改質原料ガス供給口 26 より供給する。

このように、バーナ 18 の燃焼により蒸気発生器 34 が加熱されることから、比較的短時間で改質器 81 の起動に必要な水蒸気 b1 を得ることができる。また、バーナ 18 の燃焼排ガスを伝熱隔壁 14 と内筒 68 の間に通過させることにより、燃焼排ガス中に含まれる熱を吸収し、有効に利用して効率を向上することができる。

改質原料ガス c は、都市ガス等の炭化水素系燃料であり、水蒸気 b1 と共に供給口 26 から供給されると、第 2 中間筒 62 と第 4 中間筒 64 の間に形成された冷却流体路 48 を通り、予熱層 51 に送られる。その間に冷却流体路 48 では、冷却流体路 48 に接するシフト層 11 と PROX 層 12 の温度が低いことから、水蒸気 b1 や改質原料ガス c はシフト層 11 と PROX 層 12 に熱を供給する。殊に水蒸気 b1 は、液化して潜熱を供給し、これによりシフト層 11 と PROX 層 12 の温度上昇を早めることができる。

改質原料ガス c が予熱層 51 に入ると、予熱層 51 内に充填されているセラミック球はバーナ 18 からの熱により加熱されていることから、改質原料ガス c はその熱を吸収し、改質反応に必要な所定の温度以上に加熱されて改質触媒層 13 内に進入する。また、予熱層 51 は温度の低い改質原料ガス c や水蒸気 b1 が供給されることから、この入口付近において温度を低く抑えられる。改質触媒層 13 に進入した改質原料ガス c は、例えばメタンガスの場合次の反応で改質される。

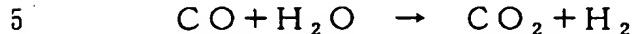


改質触媒層 13 における改質反応は吸熱反応であることから、バーナ 18 の燃焼熱を吸収して反応が進行する。具体的には、バーナ 18 の燃焼排ガスが伝熱隔壁 14 と改質触媒層 13 の間を通過するときに、燃焼排ガスの熱が改質触媒層 13 に吸熱され、改質触媒層 13 では温度上昇を伴いながら改質反応が行なわれる。改質ガスは反応がほぼ平衡になると、改質触媒層 13 の下部から出て、下端で反転して熱回収層 50 内に進入する。

熱回収層 50 の内部にはセラミック球が充填されており、改質ガスの熱はセラミック球を介して改質触媒層 13 に供給される。また熱回収層 50 の上端は、

比較的溫度が低い改質原料ガス c や水蒸気 b 1 が流入する予熱層 5 1 に接し、これにより溫度がより低下し、CO 変成反応に適した溫度で上部から出て反転してシフト層 1 1 内に進入する。

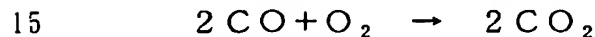
シフト層 1 1 では次のような CO 変成反応が行われる。



シフト層 1 1 での CO 変成反応は発熱反応であるが、シフト層 1 1 と熱回収層 5 0 とは間隙をもって構成されていることから、直接熱回収層 5 0 での熱が伝わってシフト層 1 1 を加熱することではなく、シフト層 1 1 の溫度をこれによっても低く抑えることができる。

10 シフト層 1 1 の下部から出た改質ガスは、下端で反転し PROX 層 1 2 に進入する。PROX 層 1 2 は、PROX 触媒層 4 4 と空気混合層 4 6 からなり、まず、空気導入孔 4 3 から導入された空気と空気混合層 4 6 を通過する間に混合され、PROX 触媒層 4 4 により CO 選択酸化反応が行なわれる。

PROX 層 1 2 では、次のような反応が行われる。



CO 選択酸化反応用の空気は、CO を CO₂ に変換するが、H₂ も酸化してしまい、H₂ を消費させてしまう。そこで、H₂ の酸化を最小限とするため、空気混合層 4 6 を前段に設置し、改質ガスに必要な最小限の酸素を供給して CO の酸化反応を選択的行なわせ、しかも複数段で反応を起こさせるようにした。

20 更に、シフト層 1 1 と PROX 層 1 2 の間には、冷却流体路 4 8 が形成されていることから、起動時は水蒸気 b 1 からの熱により反応に必要な溫度を得るまでの時間が短縮される。

(II) 定常運転時

そして、各反応部分での溫度が所定の溫度に達し、定常状態に達すると、湿
25 り水蒸気取り出し口 2 1 に連通する調整弁を徐々に開放し、液体の水を含む湿り水蒸気 b 2 を改質原料ガス c と共に改質原料ガス供給口 2 6 から供給する。すると、湿り水蒸気 b 2 に含まれる液体の水は、冷却流体路 4 8 にてシフト層 1 1 と PROX 層 1 2 の反応熱を吸収し蒸発する。この水分の気化による吸熱

作用によって、発熱反応によるシフト層 1 1 と P R O X 層 1 2 の温度上昇が抑制され、改質器内の温度は所定温度に保持され得る。

また、改質用の水は冷却流体路 4 8 にてシフト層 1 1 と P R O X 層 1 2 の熱で加熱されて気体となるため、バーナ 1 8 の燃料を絞り、水蒸気発生器 3 4 で
5 加熱して水蒸気を生成するための燃料を節約できる。改質原料ガス c は、冷却流体路 4 8 にて加熱された水蒸気と共に予熱層 5 1 を介して改質触媒層 1 3 に導入される。

前述したように、バーナ 1 8 により既に予熱層 5 1 内は加熱されており、改質原料ガス c と水蒸気は予熱層 5 1 で加熱されることから、改質触媒層 1 3 に
10 必要な温度まで改質原料ガス c の温度を上昇させるため予熱装置等を別途設ける必要がなく、熱効率を高めることができる。また、改質原料ガス c を予め高温にして供給しないことから、予熱層 5 1 の入口付近の温度、例えば熱回収層 5 0 の出口温度を低下させることができ、熱回収層 5 0 を介して改質触媒層 1 3 の反応温度より低い温度での反応となるシフト層 1 1 を改質触媒層 1 3
15 に連続して接続させることができる。

予熱層 5 1 で加熱された改質原料ガス c は、改質触媒層 1 3 でさらに昇温して改質反応され改質触媒層 1 3 の下部より流出する。改質触媒層 1 3 の下部から流出した比較的高温の改質ガスは、熱回収層 5 0 の内部を上昇し、内部に設けられたセラミック球の伝熱促進効果により、改質触媒層 1 3 と熱交換を行ない
20 い温度が低下する。つまり、熱回収層 5 0 は下方から上方に行くに従い温度が低下する温度勾配を有しており、改質ガスは熱回収層 5 0 内を上昇するに従い熱が吸収され、温度が低下する。このことは、熱回収層 5 0 と予熱層 5 1 との間でも同様であり、熱回収層 5 0 が改質ガスから吸収した熱は、温度差を利用して熱回収層 5 0 から予熱層 5 1 に伝達される。

したがって、改質触媒層 1 3 の前段に予熱層 5 1 を設け、この予熱層 5 1 の入口と熱回収層 5 0 の出口を接近して構成したことにより、予熱層 5 1 に予熱なしの改質原料ガス c が導入されて、予熱層 5 1 の入口温度、ひいては熱回収層 5 0 の出口温度上昇が抑制されることとなり、はじめてシフト層 1 1 が連続

して構成できるものである。

熱回収層 50 で CO 変成反応に適した温度まで降温した改質ガスは、上部からシフト層 11 に進入し、改質ガスに含まれる CO が二酸化炭素に変成される。この反応は発熱反応であるが、冷却流体路 48 との熱交換により、CO 選択酸化反応に適した温度まで降温し、次の PROX 層 12 に進入する。この段階で
5 改質ガスには、CO が 0.5 % 程度含まれている。

また前述したように、熱回収層 50 とシフト層 11 との間には断熱層 49 が形成されていることから、この断熱層 49 によって熱回収層 50 の熱が遮断され、シフト層 11 の温度を所定の温度に保持できる。また、両者の温度差による熱応力を解消し、損傷を防止することができる。
10

さらに、シフト層 11 の外周に設けられた冷却流体路 48 により、湿り水蒸気 b2 を気化させることにより、いわば内部にボイラ部を一体に組みこむこととなり、バーナ 18 による燃焼熱を低減でき、かつシフト層 11 や PROX 層 12 を気化熱により冷却し、シフト層 11 と PROX 層 12 を所定の温度に抑制することができるため、シフト層 11 では、CO 転化率が上昇でき、PROX 層 12 では、好ましくない副反応であるメタネーション反応、および逆シフト反応を抑制することができる。またこのようにシフト層 11 と PROX 層 12 での反応熱および顕熱を回収できるので、熱効率を向上できる。
15

また更に、シフト層 11 や PROX 層 12 を冷却する場合に、冷却流体路 48 に流入される冷却流体としては、燃焼用空気、気体もしくは液体の改質用の水、改質原料ガス等、あるいはこれらの複数の組み合わせを利用してもよい。例えば、冷却流体路 48 に燃焼用の空気を流通させる場合は、冷却流体路 48 を燃焼用空気専用の通路とし、あるいは冷却流体路 48 の通路を分割して燃焼用の空気を通し、改質用の水、改質原料ガス等はこれら通路とは別途通路を設け、改質器 81 の内部に導入させるようにする。一般に気体に比較して、液体の改質用水の方が十分な冷却能力が得られ、温度を任意に低下させることができるといえる。またこれを改質原料ガス c と組み合わせることで、冷却流体用の流入ノズルと改質原料ガス c の流入ノズルが兼用でき、しかも冷却流体の流
20
25

出用ノズルが不用にできることから、構成を簡略化できる。また、冷却流体路 4 8 内に送る水蒸気量を調整することにより、冷却流体路 4 8 内における冷却熱量を増減でき、反応上重要なシフト層 1 1 や P R O X 層 1 2 の温度を所定値に保持することができる。

- 5 シフト層 1 1 から出た改質ガスは、空気の供給口 3 0 からの空気が混入される空気混合層 4 6 の内部を進入する。改質ガスは、空気混合層 4 6 を通過する間に空気と混合されるので別途攪拌装置等を設置することなく十分に攪拌でき、攪拌された状態で P R O X 触媒層 4 4 に進入するので、P R O X 触媒層 4 4 での反応において局所的な高酸素濃度の発生による不必要な水素のロスを防ぐことができる。また、孔 4 3 を任意に設定することができるので、P R O X 層 1 2 における任意の位置から空気を導入することができ、これにより、C O の選択酸化除去に必要な空気量を削減でき、過剰空気による水素のロスを抑制することができる。

- 15 1 段目の P R O X 層 1 2 での反応が終了したなら、次の段の P R O X 層 1 2 に進入し、再度 C O の濃度を低下させる。改質されたガスは、例えば水素 7 5 %、メタン 5 %、二酸化炭素 1 9 %、窒素 1 %、一酸化炭素 1 0 p p m 以下を含むガスとして、改質ガスの取り出し口 2 8 から取出される。このように改質ガスは、一酸化炭素濃度が 1 0 p p m 以下であるので、固体高分子型燃料電池に供給し、固体高分子型燃料電池の燃料ガスとして使用することができる。

- 20 P R O X 層 1 2 は、P R O X 層 1 2 と外筒 1 0 の間に P R O X 層 1 2 に導入させる空気が流通される空間が形成され、内部の空気の流通量は微量であることから、空気を滞留させることができ、断熱効果が高く、内部の温度を保持でき、放熱ロスを防止することができる。

(Ⅲ) 運転状態の負荷変動時

- 25 次に、燃料電池等の使用状態が変更され、改質器 8 1 の運転状況が変更された場合について説明する。

何等かの理由で改質器 2 の運転状況が変更された場合、供給口 2 6 から供給する改質原料ガスの量を調整して水素発生量の変更を行なうが、その場合でも

反応を維持するため各部の温度をほぼ一定に保持する必要がある。例えば、改質ガスの必要量が減少し、改質原料ガスの流入量を減少させると、それとともに改質用水の供給量も減少させる必要があるので、シフト層 11 や PROX 層 12 では冷却用の水の減少により温度が上昇してしまうことがある。

- 5 そこで、例えば改質原料ガス c および改質用の水の供給量を減少させたときは、水蒸気発生器 34 における湿り水蒸気の取り出し口 21 に連通する調整弁を開き、蒸気取り出し口 20 からの飽和または過熱水蒸気の取り入れを減少させる。このようにすると、供給口 26 から流入する水蒸気の湿り度が大きくな
- 10 の温度上昇を防止することができ、不必要な熱損失を発生させることなく、また他から熱量を補充することなく各部の温度を保持することができる。

- さらに、水蒸気発生器 34 が伝熱隔壁 14 の熱伝達を介して加熱され、バーナ 18 の火炎により直接加熱されていないことから、水蒸気発生器 34 への改質用の水の供給量を減少させて内部が乾燥状態になった場合でも、水蒸気発生
- 15 器 34 が過熱されることがない。

- また、逆に改質原料ガス c の供給量を増加させた場合には、湿り水蒸気取り出し口 21 に連通する調整弁 B を絞り、飽和または過熱水蒸気取り出し口 20 からの飽和または過熱水蒸気 b1 の取り入れを増加させる。このように対応することにより、不必要な熱損失を生じることなくシフト層 11 や PROX 層 1
- 20 2 の温度を所定温度に保持でき、運転状況の変動に対して高い効率で対処できる。さらに、改質用の水を用いて温度を調整していることから、燃焼用空気等を用いている場合に比較して、良好な制御性を得ることができる。

次に、本発明の小型軽量単管円筒式改質器に関する別の例が、本発明の第 3 の実施例として、図 6 に示される。

- 25 この改質器 82 は、図 6 に示すように、内筒 65 の内側の底を開放し、かつ内筒 65 と内筒 66 の間を上部で閉鎖してある。他の構成は図 3 に示した改質器 81 と同様である。このように構成することにより、熱回収層 50 とシフト層 11 との間の空隙に、PROX 層 12 に酸素を供給する空気通路 42 を連通

させ、シフト層 1 1 への断熱効果を向上させることができる。また、熱回収層 5 0 の底部とシフト層 1 1 の底部とを近接させていないことから、改質器 8 2 の底部からの放熱を抑制することができる。

尚、上記例では、PROX 層 1 2 a、1 2 b に分け、改質器 8 2 の最外層に
5 2 段に設けたが、PROX 層 1 2 は 1 段でも、あるいは 3 段以上でもよく、更にシフト層 1 1 を最外層にも設け、シフト層 1 1 と PROX 層 1 2 とを最外層に 2 段に設けてもよい。又 PROX 層 1 2 としての CO 除去器を改質器 8 2 とは別体に設け、改質器 8 2 の最外層をシフト層 1 1 のみとしてもよい。

本発明の小型軽量単管円筒式改質器に関するさらに別の例が、本発明の第 4
10 の実施例として、図 7 に示される。

この改質器 8 3 は、図 7 に示すように、熱回収層 5 0 の上部（下流側）に副シフト層 2 7 が設けられている。また、第 2 シフト層 1 1 b を最外層の環状流路にも設け、シフト層 1 1 b と PROX 層 1 2 とを最外層に 2 段に分けて設けてある。さらに、シフト層 1 1 a と PROX 層 1 2 および／または第 2 シフト
15 層 1 1 b との環状流路の軸方向長さが、熱回収層 5 0 の軸方向長さに比して短縮されており、それらの下方端部は外筒 1 0 の底部付近まで達していない。またさらに、外筒 1 0 と底板 7 6 の間、底板 7 6 と底板 7 8 との間、熱回収層 5 0 の周囲、つまり第 6 内筒 6 6 と外筒 1 0 との間、および熱回収層 5 0 とシフト層 1 1 の間、つまり第 6 内筒 6 6 と第 5 内筒 6 5 との間に断熱材 5 3 が充填
20 されている。

また、第 1 内筒 6 1 と第 2 内筒 6 2 との間に形成される最外層の環状流路、つまり第 2 シフト層 1 1 b と PROX 層 1 2 との間には仕切板 1 7 が設けてあり、仕切板 1 7 によりシフト層 1 1 b と PROX 層 1 2 とは区分されている。シフト層 1 1 b の下流の外壁には排出口 2 3 が周方向にほぼ均等に 8 ヶ所形成
25 されている。また、PROX 層 1 2 の上流の外壁には導入口 2 5 が、PROX 用空気の供給口 3 0 の取り付け位置に対向して 1 つ形成してある。

次に、改質器 8 3 の作用について説明する。

外筒 1 0 と底板 7 6 の間、および底板 7 6 と底板 7 8 との間に断熱材が充填

されていることから、底部付近からの熱の放散が防止でき、改質器 8 3 からの無駄な熱損失を防止でき、熱効率を向上させることができる。また熱回収層 5 0 の周囲と外筒 1 0 との間、および熱回収層 5 0 とシフト層 1 1 の間に断熱材が充填されていることから、熱回収層 5 0 からの熱の伝達を防止でき、熱回収層 5 0 での熱損失を低減でき、またシフト層 1 1 の温度上昇を抑制し、所定温度に保持させることができる。尚、底部付近に断熱材 5 3 を設けることは、上記例に限らず、図 3 もしくは図 6 に示した改質器 8 1、8 2 に用いてもよい。

シフト層 1 1 a、第 2 シフト層 1 1 b ならびに P R O X 層 1 2 からなる環状流路の軸方向長さを短縮させたことから、熱回収層 5 0 からシフト層 1 1 a および第 2 シフト層 1 1 b へ伝達される熱量が低減でき、従来熱回収層 5 0 からの熱で過熱しやすかったシフト層を適正な温度に保持することができ、シフト層における C O 転化率の低下を防止することができる。

副シフト層 2 7 を熱回収層 5 0 の上部、つまり下流側に設けたことにより、副シフト層 2 7 の温度上昇を早めることができ、運転開始直後であっても副シフト層 2 7 の触媒作用が早く作動可能となり、改質器 8 3 の起動時間を短縮することができる。副シフト層 2 7 の長さは、副シフト層 2 7 の設置による起動時間の短縮と、定常運転時での副シフト層 2 7 の過熱の程度等に応じて適宜選択する。

尚、上記例では副シフト層 2 7 をシフト層 1 1 a の上流側に連続して設けたが、本発明は、このような構成に限るものではなく、単管円筒式改質器を副シフト層 2 7 までとして構成してもよい。そして、主たるシフト層等を備えた触媒装置等を別個単管円筒式改質器に接続するようにしてもよい。この場合でも、単管円筒式改質器での副シフト層 2 7 の温度上昇が早められ、副シフト層 2 7 における触媒反応が早期に可能となり、起動時間等を短縮させることができる。

第 2 シフト層 1 1 b の下流の外壁に排出口 2 3 を周方向にほぼ均等に 8 ヲ所形成し、また、P R O X 層 1 2 の上流の外壁に導入口 2 5 を 1 つ、P R O X 用空気の供給口 3 0 に対向して形成したことから、第 2 シフト層 1 1 b を通過した改質ガスは排出口 2 3 から排出され、空隙 3 1 で空気供給口 3 0 から供給さ

れた空気と合流し、空気と合流した改質ガスが導入口 2 5 を通って P R O X 層 1 2 内に導入される。

従って、第 2 シフト層 1 1 を通過した改質ガスは空気と確実に合流し、しかも導入口 2 5 が 1 ヶ所であることから、導入口 2 5 から導入する時に改質ガス
5 と空気との混合が非常に良く行なわれる。このようにして空気との攪拌が十分に行なわれて、改質ガスが P R O X 層 1 2 に導入されることから、選択酸化反応が効率良く行なわれ、選択酸化反応における水素の消費量を極力少なくして、C O 濃度を所定値以下に低減させることができる。

尚、上記例では、P R O X 層 1 2 の下部に第 2 シフト層 1 1 b を設置したが、
10 P R O X 層 1 2 の下部に第 2 シフト層 1 1 b を設置しなくともよい。その場合でも、シフト層 1 1 a を通過した改質ガスは空隙 3 1 に排出され、空気と攪拌されてから P R O X 層 1 2 に流入するようになる。また、P R O X 層 1 2 を設置せず、全体を第 2 シフト層 1 1 としてもよい。その場合は、外部に C O 選択酸化機能を有する装置等を必要に応じて接続させる。

15 断熱材は、必ずしも上記全ての箇所充填する必要はなく、改質器 8 3 の各部の長さ、作動温度、各部の間隔の距離等各種条件に応じて、適宜省略してもよい。また排出口 2 3 を周方向にほぼ均等に 8 ヶ所形成し、また導入口 2 5 を 1 ヶ所としたが、それに限らず、複数箇所に適宜設けてよい。

請求の範囲

1. 直立した円形外筒と、該外筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形内筒と、前記外筒と前記内筒の間であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形中間筒手段と、前記内筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形輻射筒と、該輻射筒の半径方向中心に位置するように改質器の軸方向一端部に固設されたバーナと、前記内筒と前記中間筒手段との間および前記中間筒手段と前記外筒との間にそれぞれ半径方向層状に形成され、少なくとも一部に改質触媒層となる改質触媒が充填された互いに連通する複数の環状流路とを有する単管円筒式改質器であって、
- 5 前記バーナの固設位置とは反対側となる前記外筒および前記内筒の各軸方向端部が、互いに所定の間隔を置いて離隔するように、それぞれ個別の蓋板で封止された二重底構造であることを特徴とする単管円筒式改質器。
2. 前記バーナが改質器の上端に固設され、前記各蓋板が前記外筒および前記内筒のそれぞれ下端に取り付けられていることを特徴とする請求項 1 に
- 15 記載の単管円筒式改質器。
3. 前記バーナが改質器の下端に固設され、前記各蓋板が前記外筒および前記内筒のそれぞれ上端に取り付けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の単管円筒式改質器。
4. 改質器の内部または外部に、水蒸気発生器をさらに具備することを
- 20 特徴とする請求項 1 に記載の単管円筒式改質器。
5. 前記単管円筒式改質器を用いる燃料電池との組み合わせにおける請求項 1 に記載の単管円筒式改質器。
6. 前記円形中間筒手段が、それぞれ間隔を置いて同心状に配置された複数個の中間筒を具備し、それによって前記内筒と最内部の中間筒との間および互いに隣接する各中間筒の間ならびに最外部の中間筒と前記外筒との間に、
- 25 少なくとも一部に改質触媒層となる改質触媒が充填された、複数のかつ互いに連通する環状流路が形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の単管円筒式改質器。

7. 前記輻射筒の軸方向一側に設けられ、該輻射筒を伝熱面の一部とした水蒸気発生器をさらに具備することを特徴とする請求項1または6のいずれか1項に記載の単管円筒式改質器。

8. 前記改質触媒層の上流側に設けられ、伝熱促進体として機能する充填物が充填された予熱層をさらに具備することを特徴とする請求項1、6ならびに7のいずれか1項に記載の単管円筒式改質器。

9. 前記改質触媒層に隣接する外周流路位置に、前記改質触媒層と連通し、かつ、出口が前記予熱層の入口付近に相当する前記隣接外周流路部に配置されるように設けられた熱回収層をさらに具備することを特徴とする請求項1ならびに6～8項のいずれか1項に記載の単管円筒式改質器。

10. 前記熱回収層には、伝熱効果を向上させるために該熱回収層の流路幅の $1/2 \sim 1/5$ に相当する代表長さを有する充填物が充填されていることを特徴とする請求項9に記載の単管円筒式改質器。

11. 直立した円形外筒と、該外筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形内筒と、前記外筒と前記内筒の間であって半径方向にそれぞれ間隔を置いて同心状に配置された複数の円形中間筒と、前記内筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形輻射筒と、該輻射筒の半径方向中心に位置するように改質器の軸方向一端部に固設されたバーナと、前記内筒と最内部の中間筒との間および互いに隣接する各中間筒の間ならびに最外部の中間筒と前記外筒との間にそれぞれ半径方向層状に形成され、少なくとも一部に改質触媒層となる改質触媒が充填された、かつ、互いに連通する複数の環状流路とを有する単管円筒式改質器であって、

前記改質触媒層の隣接外周部に相当する環状流路内に該改質触媒層と連通するように設けられた熱回収層と、

25. 該熱回収層の外周側の環状流路内に該熱回収層と連通するように設けられたCO変成触媒層と、

該CO変成触媒層の外周側の環状流路内に該CO変成触媒層と連通するように設けられたCO選択酸化触媒層および／または第2CO変成触媒層と、

前記ＣＯ変成触媒層と前記ＣＯ選択酸化触媒層および／または第２ＣＯ変成触媒層との間に１つの中間筒を介して形成された半径方向に関して二重の環状流路であって、冷却流体を通過させる冷却流体路と、を具備することを特徴とする単管円筒式改質器。

- 5 １２． 前記熱回収層には、伝熱効果を向上させるために、その環状流路幅の $1/2 \sim 1/5$ に相当する代表長さを有する充填物が充填されていることを特徴とする請求項１１に記載の単管円筒式改質器。

- 10 １３． 前記冷却流体路内に改質用水、改質原料ガス、燃焼用空気のいずれか、あるいはこれらの少なくとも２以上の組み合わせ流体を通過させることによって、改質器が冷却されるようにしたことを特徴とする請求項１１または１２のいずれかに記載の単管円筒式改質器。

- １４． 前記内筒の底板と前記熱回収層の外壁を形成する中間筒の底板とを互いに離隔することによって、二重底構造が形成されたことを特徴とする請求項１１～１３のいずれか１項に記載の単管円筒式改質器。

- 15 １５． 前記熱回収層の外壁を形成する中間筒と前記ＣＯ変成触媒層の内壁を形成する中間筒との間、および前記熱回収層の外壁を形成する中間筒の底板と前記ＣＯ変成触媒層の内壁を形成する中間筒の底板との間に断熱層となる空間が形成されることを特徴とする請求項１１～１４のいずれか１項に記載の単管円筒式改質器。

- 20 １６． 前記ＣＯ選択酸化触媒層の外壁を形成する最外部の中間筒と前記外筒との間に一側で空気供給口と連通する環状の空気通路が形成され、また前記ＣＯ選択酸化触媒層の外壁を形成する最外部の中間筒の底板と前記円形外筒の底板との間に前記空気通路と連通する空隙が形成され、さらに前記ＣＯ選択酸化触媒層内に空気を均等に供給するように、前記ＣＯ選択酸化触媒層の外壁を
25 形成する最外部の中間筒の側壁および／または該最外部の中間筒の底板に空気導入孔が形成されたことを特徴とする請求項１１～１５のいずれか１項に記載の単管円筒式改質器。

- １７． 前記ＣＯ選択酸化触媒層は、ＣＯ選択酸化触媒充填層と、該ＣＯ選

択酸化触媒充填層の上流側に設けられた空気混合層とを具備し、該空気混合層の上流側に前記空気導入孔が形成されたことを特徴とする請求項 11～16 のいずれか 1 項に記載の単管円筒式改質器。

18. 前記空気混合層には、該空気混合層の流路幅の $1/3 \sim 1/10$ となる代表長さを持つ拡散促進用の充填物が充填されていることを特徴とする請求項 17 に記載の単管円筒式改質器。

19. 前記冷却流体路には改質用水が流入され、該冷却流体路に接する前記 CO 変成触媒層および前記 CO 選択酸化触媒層および／または第 2 CO 変成触媒層での反応熱を吸収することによって前記改質用水が加熱、気化されることを特徴とする請求項 11～18 のいずれか 1 項に記載の単管円筒式改質器。

20. 直立した円形外筒と、該外筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形内筒と、前記外筒と前記内筒の間であって半径方向にそれぞれ間隔を置いて同心状に配置された複数個の円形中間筒と、前記内筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形輻射筒と、該輻射筒の半径方向中心に位置するように改質器の軸方向一端部に固設されたバーナと、前記内筒と最内部の中間筒との間および互いに隣接する各中間筒の間ならびに最外部の中間筒と前記外筒との間にそれぞれ半径方向層状に形成され、少なくとも一部に改質触媒層となる改質触媒が充填された、かつ、互いに連通する複数の環状流路とを有する単管円筒式改質器であって、

20 前記輻射筒の軸方向一側に設けられ、該輻射筒を伝熱面の一部とした水蒸気発生器と、

前記改質触媒層の上流側に設けられ、伝熱促進部として機能する予熱層と、

前記改質触媒層の隣接外周部に相当する環状流路内に該改質触媒層と連通するように設けられた熱回収層と、

25 該熱回収層の外周側の環状流路内に該熱回収層と連通するように設けられた CO 変成触媒層と、

該 CO 変成触媒層の外周側の環状流路内に該 CO 変成触媒層と連通するように設けられた CO 選択酸化触媒層および／または第 2 CO 変成触媒層と、

前記ＣＯ変成触媒層と前記ＣＯ選択酸化触媒層および／または第２ＣＯ変成触媒層との間に１つの中間筒を介して形成された半径方向に関して二重の環状流路であって、冷却流体を通過させる冷却流体路と、
を具備することを特徴とする単管円筒式改質器。

5 ２１． 前記外筒の底板と前記熱回収層の外壁を形成する中間筒の底板との間、前記熱回収層の外壁を形成する中間筒と前記外筒との間、前記熱回収層の外壁を形成する中間筒と前記ＣＯ変成触媒層の内壁を形成する中間筒との間にそれぞれ形成される環状空隙の少なくとも１ヵ所に断熱材が充填されていることを特徴とする請求項１１～１４のいずれか１項に記載の単管円筒式改質器。

10 ２２． 前記熱回収層の下流側に副ＣＯ変成触媒層が設けられていることを特徴とする請求項９～１２のいずれか１項に記載の単管円筒式改質器。

 ２３． 前記ＣＯ変成触媒層、前記冷却流体路ならびに前記ＣＯ選択酸化触媒層および／または第２ＣＯ変成触媒層を含む前記環状流路の軸方向の長さが、前記改質触媒層および前記熱回収層を含む前記環状流路の軸方向の長さよりも
15 短いことを特徴とする請求項１１～１４ならびに２１～２２のいずれか１項に記載の単管円筒式改質器。

 ２４． 前記円形外筒と最外側に位置する中間筒との間に形成された最外の環状流路が空気通路であり、該空気通路はその一側で空気供給口と連通され、また、前記最外側に位置する中間筒とその次に位置する中間筒との間に形成さ
20 れ、かつ、前記最外の環状流路に隣接する第２の外側環状通路内を通過する改質ガスが前記空気通路に一旦排出されるように、前記最外側に位置する中間筒の側壁にその周方向にわたって排出口手段が設けられたことを特徴とする請求項１１に記載の単管円筒式改質器。

 ２５． 前記第２の外側環状通路が前記ＣＯ選択酸化触媒層であることを特徴とする請求項２４に記載の単管円筒式改質器。
25

 ２６． 前記ＣＯ選択酸化触媒層が前記排出口手段の下流側近傍で軸方向に少なくとも２段に分割されるように、前記第２の外側環状通路内に空隙を介して設けられた仕切手段と、前記最外側に位置する中間筒の側壁であって、かつ、

前記仕切手段の下流側近傍に形成された導入口とをさらに具備し、上流側のＣ
Ｏ選択酸化触媒層を通過した改質ガスが前記空気通路内で空気と合流するため
に前記排出口より前記空気通路内に一旦排出され、空気と混合された改質ガス
が前記導入口から再び下流側ＣＯ選択酸化触媒層に導入されるようにしたこと

5 を特徴とする請求項２５に記載の単管円筒式改質器。

２７． 前記最外の環状流路に隣接する環状通路が前記ＣＯ選択酸化触媒層
および第２ＣＯ変成触媒層であることを特徴とする請求項２４に記載の単管円
筒式改質器。

１０ ２８． 前記ＣＯ選択酸化触媒層と第２ＣＯ変成触媒層とが互いに分割され
るように、前記第２の外側環状通路内に空隙を介して設けられた仕切手段と、
前記最外側に位置する中間筒の側壁であって、かつ、前記仕切手段の下流側近
傍に形成された導入口とをさらに具備し、前記第２ＣＯ変成触媒層を通過した
改質ガスが前記空気通路内で空気と合流するために前記排出口より前記空気通
路内に一旦排出され、空気と混合された改質ガスが前記導入口から再び前記Ｃ
１５ Ｏ選択酸化触媒層に導入されるようにしたことを特徴とする請求項２７に記載
の単管円筒式改質器。

２９． 前記導入口が設けられている箇所は１箇所のみであることを特徴と
する請求項２６または２８のいずれか１項に記載の単管円筒式改質器。

２０ ３０． 前記導入口は改質器の半径方向に関して前記空気供給口の反対側に
設けられていることを特徴とする請求項２９に記載の単管円筒式改質器。

３１． 前記冷却流体路には改質用水が流入され、該冷却流体路に接する前
記ＣＯ変成触媒層および前記ＣＯ選択酸化触媒層および／または第２ＣＯ変成
触媒層での反応熱を吸収することによって前記改質用水が加熱、気化されるこ
とを特徴とする請求項２１～３０のいずれか１項に記載の単管円筒式改質器。

２５ ３２． 前記単管円筒式改質器を水素発生装置として用いる固体高分子型燃
料電池との組み合わせにおける請求項１１～２０のいずれか１項に記載の単管
円筒式改質器。

３３． 前記単管円筒式改質器を水素発生装置として用いる固体高分子型燃

料電池との組み合わせにおける請求項 2 1 ~ 3 1 のいずれか 1 項に記載の単管円筒式改質器。

3 4. 直立した円形外筒と、該外筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形内筒と、前記外筒と前記内筒の間であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形中間筒手段と、前記内筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形輻射筒と、該輻射筒の半径方向中心に位置するように改質器の軸方向一端部に固設されたバーナと、前記内筒と前記中間筒手段との間および前記中間筒手段と前記外筒との間にそれぞれ形成され、少なくとも一部に改質触媒層となる改質触媒が充填された複数のかつ互いに連通する環状流路と、改質器の内部または外部に設けられた水蒸気発生器とを有する単管円筒式改質器の運転方法であって、

前記改質器の内部温度が所定温度以下の起動時のようなときに、前記水蒸気発生器の飽和または過熱水蒸気取り出し口から取り出された飽和または過熱水蒸気を改質原料ガスと共に供給するステップと、

15 前期内部温度が所定温度を超えたときには、前記飽和または過熱水蒸気取り出し口を塞ぎ、一方、前記水蒸気発生器の湿り水蒸気取り出し口を開いて湿り水蒸気を改質原料ガスと共に供給するステップと、

前記環状流路内で改質原料ガスの水蒸気改質を行うステップと、
を含むことを特徴とする単管円筒式改質器の運転方法。

20 3 5. 直立した円形外筒と、該外筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形内筒と、前記外筒と前記内筒の間であって半径方向にそれぞれ間隔を置いて同心状に配置された複数の円形中間筒と、前記内筒の内側であって半径方向に間隔を置いて同心状に配置された円形輻射筒と、該輻射筒の半径方向中心に位置するように改質器の軸方向一端部に固設されたバーナと、前記内筒と最内部の中間筒との間および互いに隣接する各中間筒の間
25 ならびに最外部の中間筒と前記外筒との間にそれぞれ形成され、少なくとも一部に改質触媒層となる改質触媒が充填された複数のかつ互いに連通する環状流路と、前記改質触媒層の上流側に設けられ、伝熱促進体として機能する充填物

- が充填された予熱層と、前記輻射筒の軸方向一側に設けられ、該輻射筒を伝熱面の一部とした水蒸気発生器と、前記改質触媒層の隣接外周部に相当する環状流路に該改質触媒層と連通するように設けられた熱回収層と、該熱回収層の外周側の環状流路に該熱回収層と連通するように設けられたCO変成触媒層と、
- 5 該CO変成触媒層の外周側の環状流路に該CO変成触媒層と連通するように設けられたCO選択酸化触媒層および／または第2CO変成触媒層と、前記CO変成触媒層と前記CO選択酸化触媒層および／または第2CO変成触媒層との間に1つの中間筒を介して形成された半径方向に関して二重の環状流路であって、改質を受ける冷却流体としての改質原料ガスを通過させるように一側で改
- 10 質原料ガス導入口と連通し、他側で前記改質触媒層の入り口と連通する冷却流体路とを有する単管円筒式改質器の運転方法であって、

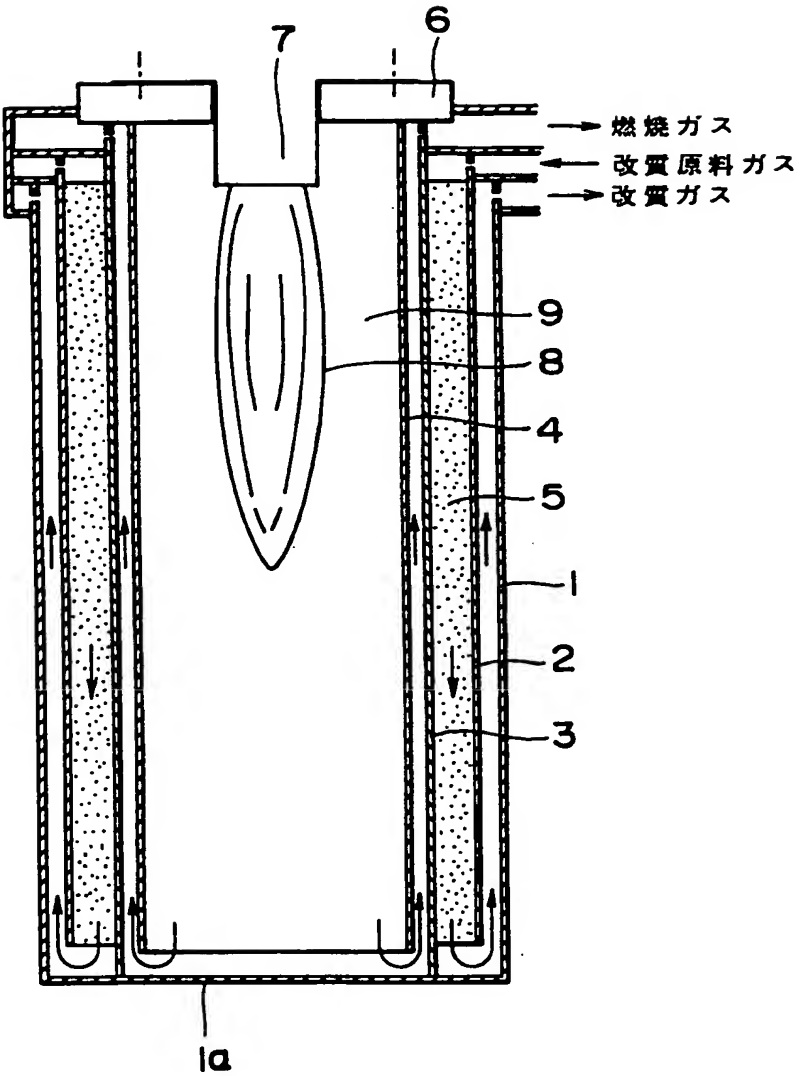
前記改質器の内部温度が所定温度以下の起動時のようなときに、前記水蒸気発生器の飽和または過熱水蒸気取り出し口から取り出された飽和または過熱水蒸気を改質原料ガスと共に供給するステップと、

- 15 前期内部温度が所定温度を超えたときには、前記飽和または過熱水蒸気取り出し口を塞ぎ、一方、前記水蒸気発生器の湿り水蒸気取り出し口を開いて湿り水蒸気を改質原料ガスと共に供給するステップと、

- 前記冷却流体路内で前記CO変成触媒層および／または前記CO選択酸化触媒層の反応熱を吸収することによって前記改質用水を気化させ、改質原料ガスの水蒸気改質を行うステップと、
- 20 を含むことを特徴とする単管円筒式改質器の運転方法。

36. 負荷変動による運転条件の変動に応じて、前記湿り水蒸気を取り出し口の開閉を調節し、前記CO変成触媒層の出口温度と前記CO選択酸化触媒層および／または第2CO変成触媒層の温度を所定温度に保持することを特徴
- 25 とした請求項35に記載の単管円筒式改質器の運転方法。

図 1



2/7

図 2

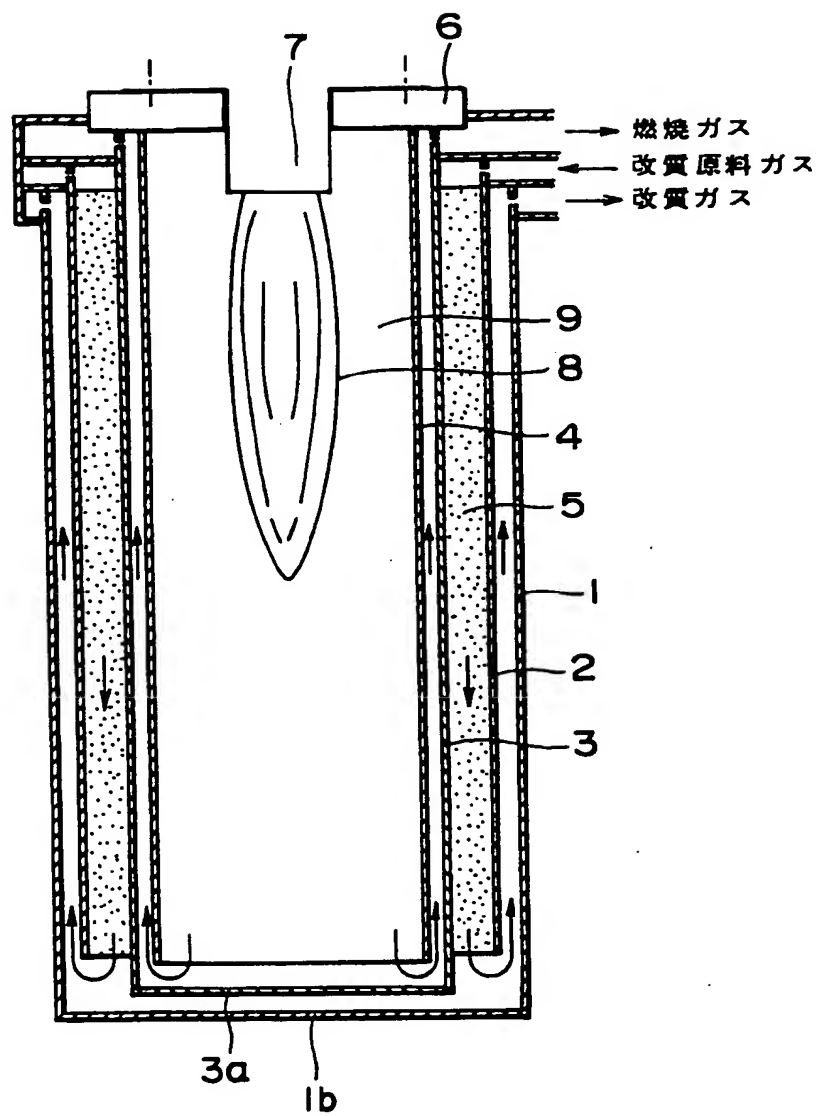
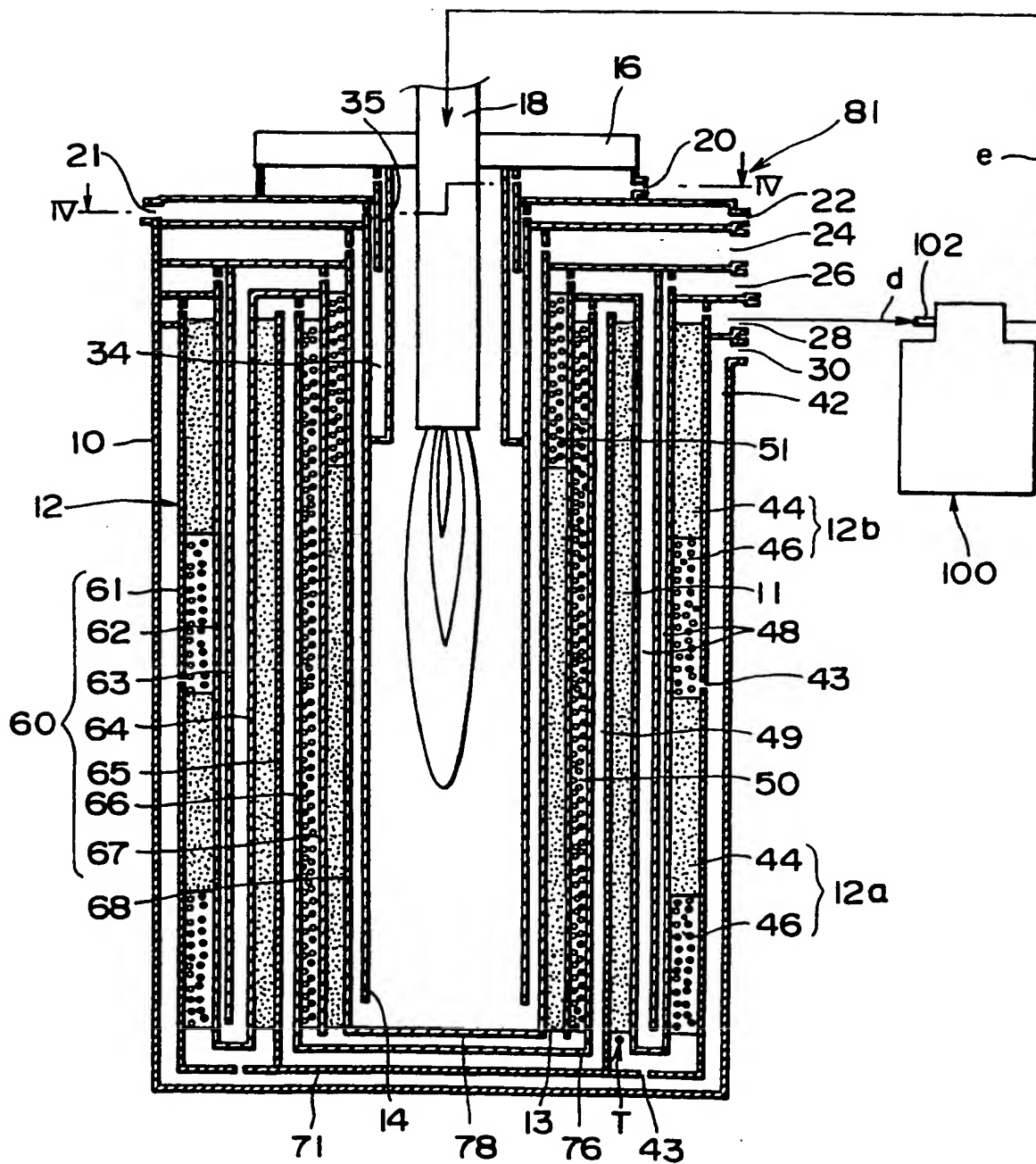
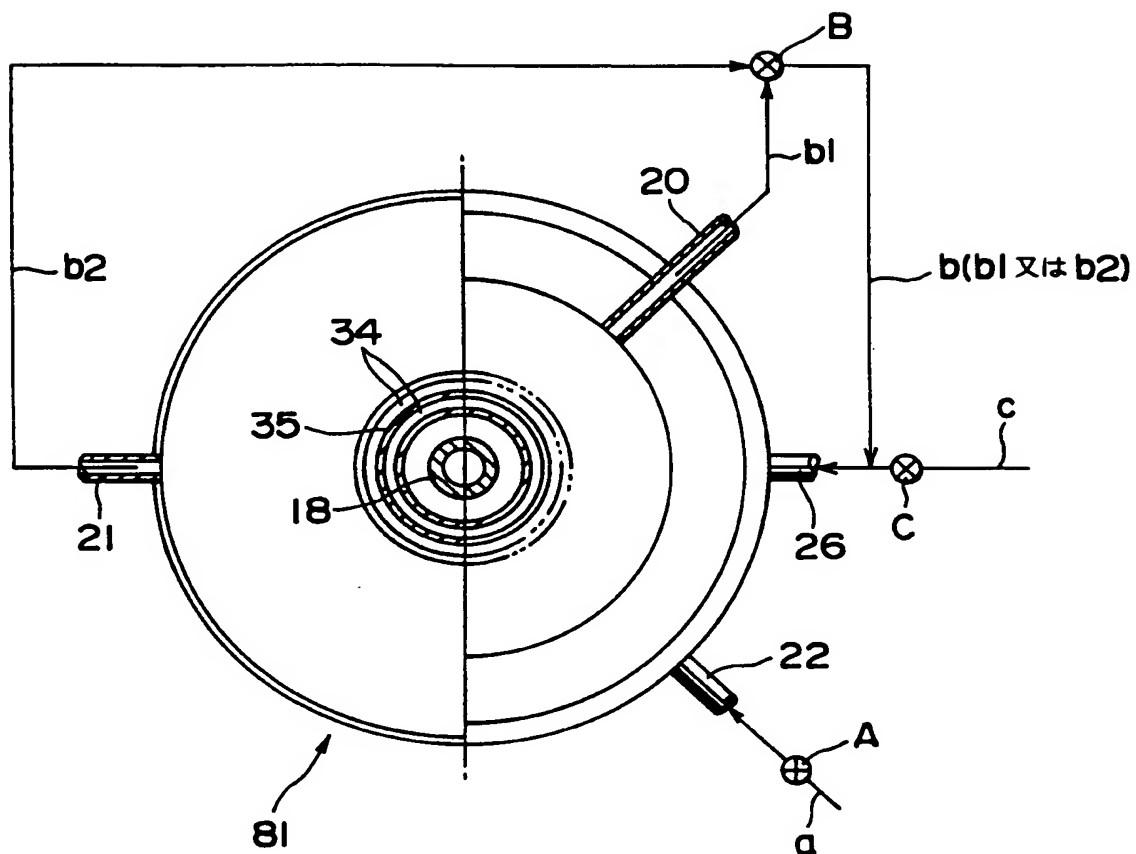


図 3



4 / 7

图 4



5 / 7

図 5

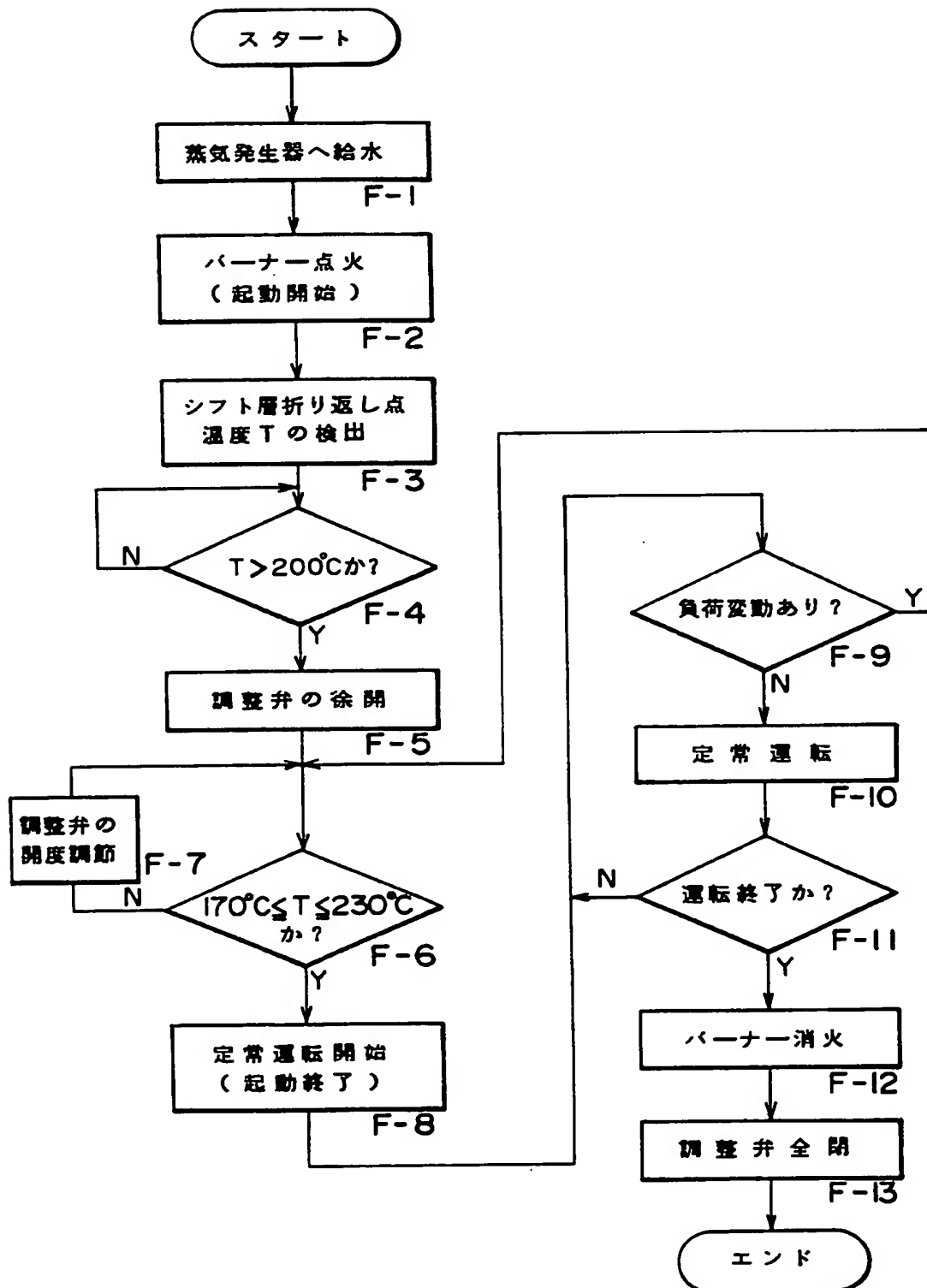
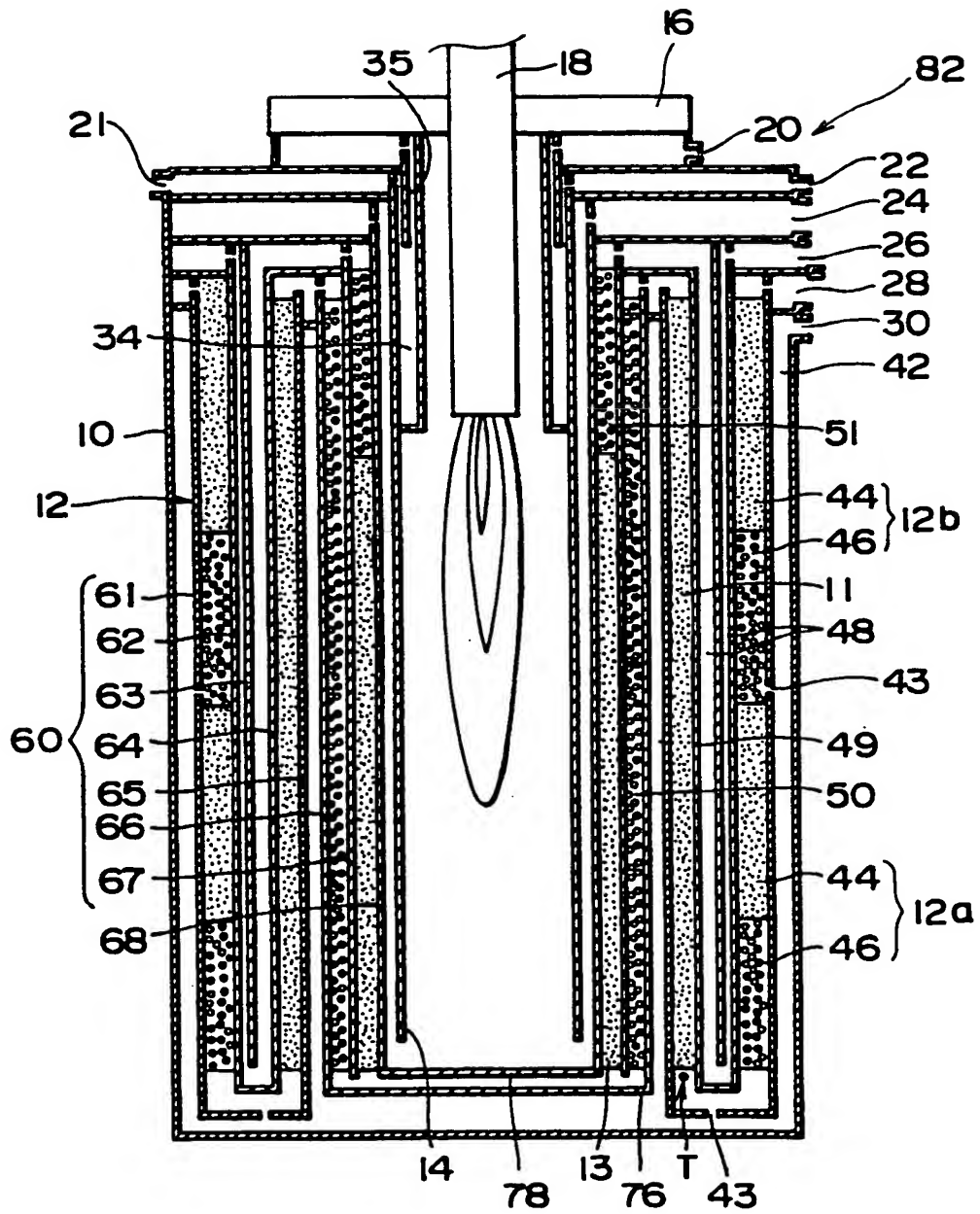
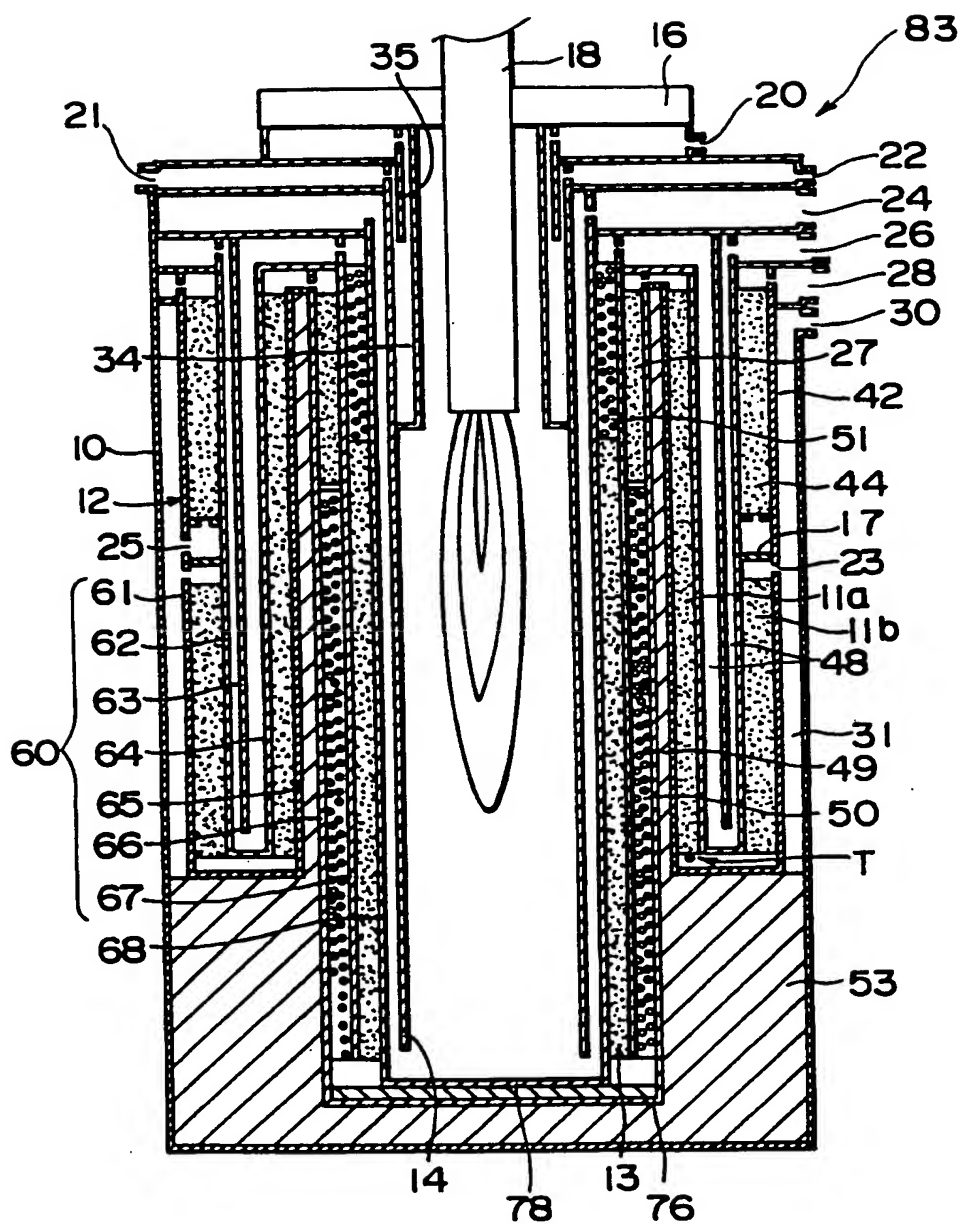


図 6



7/7

図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B3/38, H01M8/06, H01M8/10, B01J8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B3/38, H01M8/06, H01M8/10, B01J8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-240224, A (Sanyo Electric Co., Ltd.),	1-6
Y	12 September, 1995 (12.09.95),	7-10
A	Full text (Family: none)	11-36
X	JP, 7-291603, A (Sanyo Electric Co., Ltd.),	1-6
Y	07 November, 1995 (07.11.95),	7-10
	Full text (Family: none)	
X	US, 4692306, A (Kinetics Technology International Corp.),	1-6
Y	08 September, 1987 (08.09.87),	7-10
	Full text	
	& EP, 241166, A & DE, 3779350, G	
Y	JP, 10-167701, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.),	7
	23 June, 1998 (23.06.98),	
	Full text (Family: none)	
Y	JP, 64-45736, U (Fuji Electric Co., Ltd.),	8
	20 March, 1989 (20.03.89),	
	Full text (Family: none)	
Y	JP, 9-278402, A (Fuji Electric Co., Ltd.),	9, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July, 2000 (17.07.00)

Date of mailing of the international search report

1 August, 2000 (01.08.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02581**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	28 October, 1997 (28.10.97), Full text (Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02581

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Although inventions in claims 11, 20, 35 fulfill requirement of unity of invention, inventions in claims 1, 34 are different in technical features from the inventions in claims 11, 20, 35 and therefore are not considered to fulfill requirement of unity of invention.

Accordingly, the applied claims 1 to 36 describe three inventions.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 1st C01B3/38, H01M8/06, H01M8/10, B01J8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 1st C01B3/38, H01M8/06, H01M8/10, B01J8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 7-240224, A (三洋電機株式会社) 12.9月.1995 (12.09.95), 全文参照 (ファミリーなし)	1-6 7-10 11-36
X Y	JP, 7-291603, A (三洋電機株式会社) 7.11月.1995 (07.11.95), 全文参照 (ファミリーなし)	1-6 7-10
X Y	US, 4692306, A (Kinetics Technology International Corporatio n) 8.9月.1987 (08.09.87), 全文参照&EP, 241166, A&DE, 3779 350, G	1-6 7-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.07.00

国際調査報告の発送日

01.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齊 美佐子

4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-167701, A (松下電器産業株式会社) 23.6月.1998 (23.06.98), 全文参照 (ファミリーなし)	7
Y	JP, 64-45736, U (富士電機株式会社) 20.3月.1989 (20.03.89), 全文参照 (ファミリーなし)	8
Y	JP, 9-278402, A (富士電機株式会社) 28.10月.1997 (28.10.97), 全文参照 (ファミリーなし)	9, 10

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲第11, 20, 35項記載の発明は単一性を満たしているが、請求の範囲第1項、第34項記載の発明は、それぞれ請求の範囲第11, 20, 35項記載の発明とは技術的特徴点が異なり、単一性を有しているとはいえない。
よって、本願の請求の範囲第1～第36項には、3つの発明が記載されている。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。